

h

PAT-NO: JP359013056A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59013056 A

TITLE: AMORPHOUS IRON ALLOY WITH HIGH STRENGTH AND  
RESISTANCE  
TO FATIGUE, GENERAL CORROSION, PITTING CORROSION,  
CREVICE  
CORROSION, STRESS CORROSION CRACKING AND  
HYDROGEN  
EMBRITTLEMENT

PUBN-DATE: January 23, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
MASUMOTO, TAKESHI  
HASHIMOTO, KOJI  
NAGA, MASAOKI  
TOMIZAWA, SHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RES INST IRON STEEL TOHOKU UNIV	N/A

APPL-NO: JP58099496

APPL-DATE: June 6, 1983

INT-CL (IPC): C22C038/60, C22C038/60

US-CL-CURRENT: 148/403, 420/582 , 420/584.1 , 420/586.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an amorphous Fe alloy provided with high strength and resistance to fatigue, general corrosion, pitting corrosion, crevice corrosion,

stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement, etc., by adding Cr and P, C or B as principal components and necessary secondary components to Fe.

CONSTITUTION: This amorphous Fe alloy consists of, by atom, 1~40% Cr and 7~35% one or more among P, C and B as principal components, 0.01~75% in total of one or more groups of secondary components selected from the following groups, and the balance essentially Fe. The groups are 0.01~40% Ni and/or Co, 0.01~20% one or more among Mo, Zr, Ti, Si, Al, Pt, Mn and Pd, 0.01~10% one or more among V, Nb, Ta, W, Ge and Be, and 0.01~0.5% one or more among Au, Cu, Zn, Cd, Sn, As, Sb, Bi and S. The amorphous Fe alloy obtd. by solidifying the blended components by rapid cooling does not cause pitting corrosion, crevice corrosion, stress corrosion cracking and consumption or breaking due to hydrogen embrittlement, and it has high strength and superior fatigue resistance.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—13056

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 38/60

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月23日

CBW

7147—4K

発明の数 1  
審査請求 有

(全12頁)

⑭ 高強度、耐疲労、耐全面腐食、耐孔食、耐隙間腐食、耐応力腐食割れ、耐水素脆性用アモルフアス鉄合金

① 特 願 昭58—99496

② 出 願 昭49(1974)7月1日

③ 特 願 昭49—74246の分割

④ 発 明 者 増本健

仙台市上杉3丁目8—22

⑦ 発 明 者 橋本功二

泉市将監2丁目1—274

⑧ 発 明 者 奈賀正明

泉市南光台七条通り25の23

⑨ 発 明 者 富沢史郎

仙台市一番町1丁目14の6

⑩ 出 願 人 東北大学金属材料研究所長

⑪ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 高強度、耐疲労、耐全面腐食、耐孔食、耐隙間腐食、耐応力腐食割れ、耐水素脆性用アモルフアス鉄合金

2. 特許請求の範囲

原子数として、0.1〜40%と、P、O及びBのうち何れか1種又は2種以上7〜35%を主成分として含み、かつ副成分として、

(1) Ni及びCoの何れか1種又は2種0.01〜40%、

(2) Mo, Zr, Ti, Si, Al, Pt, Mn及びPdの何れか1種又は2種以上0.01〜20%、

(3) V, Nb, Ta, W, Ge及びBeの何れか1種又は2種以上0.01〜10%、

(4) Au, Cu, Zn, Cd, Sn, As, Sb, Bi及びSの何れか1種又は2種以上0.01〜5%

の群のうちから選ばれた何れか1群または2群以上を合計量で0.01〜75%を含有し、残部は実質的にFeの組成からなる高強度、耐疲労、耐全面

腐食、耐孔食、耐隙間腐食、耐応力腐食割れ、耐水素脆性用アモルフアス鉄合金。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高強度、耐疲労、耐全面腐食、耐孔食、耐隙間腐食、耐応力腐食割れ、耐水素脆性用アモルフアス鉄合金に関する。

通常の耐食性鉄合金すなわちステンレス合金、例えば13%クロム鋼、18—8ステンレス鋼(304鋼)、17—18—2.5Moステンレス鋼(316L鋼)は耐候性、耐食性に優れており、化学反応容器やパイプ、原子炉用冷却装置など大気中や腐食性の環境で多く使用されている。しかし、長時間使用中に、孔食、応力腐食割れ、隙間腐食、水素脆性などにより、突然破壊や損傷を起こるため装置の使用が不可能になり、安全性や公害などの点で重大な問題を引き起こしている。このため現在多くの研究者がこれらの腐食にかかわる問題を解決すべく研究中である。

通常金属は固体状態では結晶状態にあるが、ある特殊な条件(合金の組成、急冷凝固)下では、

固体状態でも液体に類似した、結晶構造をもたない原子構造が得られ、このような金属、又は合金をアモルファス金属（又は非晶質金属）と言っている。

このアモルファス合金は従来の実用金属材料に比し、著しく高い強度を保有する可能性があるが、反面耐食性に劣る欠点がある。この原因はアモルファス金属では原子の結合力が弱いためと考えられる。例えば、Fe-O-P系およびFe-B-P系アモルファス合金の塩水噴霧による腐食減量は、普通の炭素鋼の約3倍である。一方、実用金属として使用される場合には、常温だけでなく昇温状態でも使用されることがあり、アモルファス合金はその組成に応じてある温度で結晶性金属又は合金に変化する結晶化温度をもっている。アモルファス合金が結晶化すると、アモルファス合金としての特性が失われることになる。従つてこのような昇温状態で使用される場合には出来る限りこの結晶化温度が高いことが必要である。

本発明は、前記ステンレス合金の欠点である孔

( 3 )

耐応力腐食割れ、耐水素脆性などの特性を有し、本発明の目的を達成することができる。

本発明において、前記組成の溶体から急冷凝固して得たアモルファス組織は前記各元素が鉄を主体とした基体中に不規則に固溶した一相合金組織である。これに反し、結晶金属中には普通多くの格子欠陥が存在し、これらは腐食、孔食応力腐食割れ、水素脆性などの起点になるために、金属表面の損傷を防ぎ、応力腐食割れや水素脆性を防ぐことが難しい。従来、耐食性の改善にはクロム、アルミニウムなどの合金元素を添加して耐食性被膜を形成させてきた。しかし合金元素の添加による耐食性の改善は、孔食、応力腐食割れなどをかえつて促進するといふ危険を伴いかつ耐食性の改善にも限界がある。また耐食性を改善し得る元素の多量の添加は材質の劣化や製造の困難性の上からおのずから制限される。これに対し、液体から急冷させたアモルファス合金は強さと靱さを保ちながら耐食性元素を多量に均一に添加でき、しかも全く腐食の起点となる欠陥を含まない。これが

( 5 )

食、隙間腐食、応力腐食割れ、水素脆性など腐食の関与した材料の消耗や破壊を起さず、かつ高強度、耐疲労性のあるアモルファス鉄合金を提供することを目的とするものである。

本発明は原子%としてCr 1〜40%と、P、O及びBのうち何れか1種又は2種以上7〜35%を主成分として含み、かつ副成分として、

(1) Ni及びCoの何れか1種又は2種0.01〜40%

(2) Mo, Zr, Ti, Si, Al, Pt, Mn及びPdの何れか1種又は2種以上0.01〜20%

(3) V, Nb, Ta, W, Ge及びBeの何れか1種又は2種以上0.01〜10%

(4) Au, Cu, Zn, Cd, Sn, As, Sb, Bi及びSの何れか1種又は2種以上0.01〜5%

の群のうちから選ばれた何れか1群又は2群以上を合計量で0.01〜75%を含有し、残部は実質的にFeの組成からなる配合素材を急冷凝固させることにより得たアモルファス鉄合金であつて、高強度、耐疲労、耐全面腐食、耐孔食、耐隙間腐食、

( 4 )

本合金が孔食、応力腐食割れ、水素脆性を起こさず耐食性が著わめて高い理由である。

次に本発明のアモルファス合金を製造する方法について図面により説明する。

図は本発明のアモルファス合金を製造する装置の一例を示す概略図である。図において、1は下方先端に水平方向に噴出するノズル2を有する石英管で、その中には原料金属3が装入され、溶解される。4は原料金属3を加熱するための加熱炉であり、5はモーター6により高速度、例えば5000 rpmで回転される回転ドラムで、これは、ドラムの回転による遠心力負荷をできるだけ小さくするため、軽量で熱伝導性の良い金属、例えばアルミニウム合金よりなり、内面には更に熱伝導性の良い金属、例えば銅板7で内張りされている。8は石英管1を支持して上下に移動するためのエアピストンである。原料金属は、先ず石英管1の送入口1aより坩体搬送等により装入され加熱炉4の位置で加熱溶解され、次いでエアピストン8によりノズル2が回転ドラム5の内面に対向する

( 6 )

如く石英管1が図に示す位置に下降され、次いで上昇を開始すると同時に熔融金属3にガス圧が加えられて、金属が回転ドラムの内面に向つて噴流される。石英管内部へは金属3の酸化を防ぐため絶えず不活性ガス、例えばアルゴンガスを送入し不活性雰囲気としておくものとする。回転ドラム内面に噴流された金属は高速回転による遠心力のため、回転ドラム内面に強く接触せしめられることによつて、超高速冷却が与えられてアモルファス金属となる。

前記製造方法により、本発明のアモルファス鉄合金を、例えば厚さ0.2mm、巾約10mmの長いテープ状線として得ることができる。

本発明の研究において、第1表に示す組成のアモルファス合金を図示の装置により、厚さ0.05mm、巾1mmの条に作製した。

( 7 )

第1表 本発明アモルファス鉄合金組成

成分	Cr	P	C	B			Fe
1	35	13	7		5N1		40
2	8	13		7	10N1		62
3	3	13	7	7	20N1		50
4	3	30			40N1		27
5	35	13		7	500		40
6	15	20	5	7	1500		38
7	3	20	7		3500		35
8	1	5	10	10	15M0		59
9	5	13	7		172r		58
10	5	13		7	10T1		65
11	3	13	1	1	1581		67
12	5	13	1	1	15A2		65
13	3	13	7	7	20P1		50
14	10	13	7		15Mn		65
15	10	13		7	15Pd		55
16	5	13		7		9V	66
17	5	13	7			9Nb	66
18	8	13		7		9Ta	63
19	8	13	7			9W	63
20	10	13	1	1		3Ge	72
21	10	13	1	1		3Be	72
22	8		15	10		2Au	65
23	8	13		7		2Cu	70
24	10	13		7		1.52n	68.5
25	10	13	7			1.50d	68.5
26	10	13		7		1.58n	68.5
27	8	10	7			1.5As	73.5
28	8	10		7		1.58b	73.5
29	10	10	7	7		1.5B1	64.5
30	10	10	5			1.5S	73.5
31	10	13	7		10N1	5M0	62
32	8	13	7		10M0	1Nb	60
33	8	13		7	15N1	3M0	61
34	20	10	7		10N1	5M0	58
					5T1	3V	
					5A2		
35	3	10		7	20N1	5M0	3W
					1500	10P1	28b
36	10		15		15N1	3M0	3Nb
37	10			15	15N1	3M0	3Nb

これらのアモルファス合金の機械的特性は第2表の如くである。

第2表 本発明アモルファス合金の機械特性

性質 No.	硬さ (HV)	破断強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	疲労限 (kg/mm <sup>2</sup> )
1	1010	390	0.02	150
2	850	350	0.02	120
3	760	310	0.03	110
4	690	290	0.05	110
5	1000	380	0.01	140
6	950	370	0.02	130
7	740	350	0.02	115
8	950	370	0.02	125
9	1010	390	0.06	145
10	1000	390	0.02	150
11	900	340	0.01	110
12	940	350	0.01	120
13	750	310	0.03	110
14	980	370	0.01	135
15	900	330	0.03	110
16	950	335	0.02	115
17	960	340	0.02	115
18	1000	370	0.02	130
19	1000	370	0.02	125
20	930	340	0.01	110
21	980	360	0.02	125
22	890	325	0.04	105
23	890	325	0.03	105
24	950	345	0.02	115
25	940	330	0.02	110
26	930	340	0.01	110
27	940	345	0.01	115
28	940	340	0.02	115
29	960	350	0.01	120
30	960	350	0.01	125
31	960	360	0.04	125
32	990	370	0.04	145
33	900	340	0.05	120
34	1050	385	0.05	150
35	900	370	0.03	140
36	980	365	0.04	140
37	900	340	0.05	125

同表において判る如く、硬さ(HV)は690～1050の範囲にあり、また破壊強さは290～390  $\text{kg}/\text{mm}^2$  の範囲にあり、従来の鋼における最大強さを持つピアノ線に匹敵する。一方伸びはほとんどないが、いわゆる脆性体とは異なり、アモルファス特有の局部的粘性破断を示す。疲労限は110～150  $\text{kg}/\text{mm}^2$  の範囲にあり、例えば0.5%炭素鋼39.4  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 、18-8ステンレス鋼の39.5  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 、17-1ステンレス鋼の51.6  $\text{kg}/\text{mm}^2$  に比し疲労限は著しく大である。

前記の如く、実用の金属材料に比し、機械的特性がいづれも著しく異つてゐることは、本発明の合金の組織がアモルファス(非晶質)組織であることによるもので、また先に本発明の発明者が発明した多種の金属を含有しないアモルファス鉄合金に比しさらに有利な機械特性を有することを知見した。

これらの条よりそれぞれ試料を取り出し、各種の腐食試験を行なつた。結果は第3表の如くで、また比較のために市販のクロム鋼、18-8ステンレ

ス鋼(304鋼)、17-14-2.5 Mo ステンレス鋼(316 L 鋼)についても同様の試験を行なつた。

腐食試験は30℃における1N NaOH 水溶液、1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液、および各濃度の塩酸水溶液中に168時間浸漬して、単位面積当りの重量減少で求めた。

孔食試験は40℃および60℃の10%  $\text{FeOCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液中に168時間浸漬し、試料の表面観察と重量減少で比較することにより行なつた。また一層この点を明確にするために30℃の1N NaOH 水溶液および1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1N NaOH 水溶液中でアノード分極による孔食電位の発生の有無を調べた。

応力腐食割れおよび水素脆性に対する感受性は定速引張試験において、破断時の試料の伸び量により調べた。腐食液中の伸びを $\epsilon$ とし、同温度での空気中での伸びを $\epsilon_0$ とすると、割れの感受性Iは $\epsilon_0 - \epsilon/\epsilon_0$ で表わされる。

応力腐食割れ試験は143℃沸騰2%  $\text{MgOCl}_2$  水溶液中で、引張速度および電位を変化させて行なつ

た。一方、水素脆性試験は $\text{H}_2\text{S}$ を加えた0.1N  $\text{OH}_3\text{OONa} + 0.1\text{N OH}_3\text{OOOH}$  (PH 4.67) 液中で行なつた。

第3表 腐食試験結果

	試料 No	腐食速度 ( $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{年}$ )	
		1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ 30℃	1N NaCl 30℃
本 発 明	1	0.00	0.00
	2	0.00	0.00
	3	0.00	0.00
	4	0.00	0.00
	5	0.00	0.00
	6	0.00	0.00
	7	0.00	0.00
	8	0.00	0.00
	9	0.00	0.00
	10	0.00	0.00
	11	0.00	0.00
	12	0.00	0.00
	13	0.00	0.00
	14	0.00	0.00
	15	0.00	0.00
	16	0.00	0.00
比較例	13% Cr 鋼	515	451
	304 鋼	25.7	22
	316L 鋼	8.6	10

1M  $H_2SO_4$  中の耐食試験では本発明合金は第3表にみられるように全く腐食しない。また1N  $NaOH$  水溶液中における耐食試験でも、本発明合金は腐食による重量変化が全く検出されない。さらに、塩酸水溶液中での試験結果(第4表)からも判るように、本発明合金は168時間後でも全面腐食および孔食が全く起こらないが、一方、30% 鋼は24時間で著しい全面腐食と孔食が起こっている。孔食試験に普通に用いられる0.1%  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  溶液中における結果および更に液の温度を60℃まであげた結果を第5表に示す。比較例に限らず現用ステンレス鋼のすべてに孔食が発生する60℃においても、本発明合金には全く孔食が発生せず、重量減少も検出されない。0.1% を含む溶液中でのアノード分極の結果を第6表に示す。現用ステンレス鋼はいずれも孔食を生じて孔食電位を示すが、本発明合金は全く孔食が認められず、また孔食電位を示さずに完全に不働態化し、腐食速度も検出されない。

第4表 腐食試験結果

試料	塩酸水溶液 30℃			
	0.01	0.1	0.5	1
本発明	腐食速度 (mg/d/年)	腐食速度 (mg/d/年)	腐食速度 (mg/d/年)	腐食速度 (mg/d/年)
	0.00	0.00	0.00	0.00
比較例	腐食形態	腐食形態	腐食形態	腐食形態
	全面腐食	全面腐食	全面腐食 孔+食	全面腐食 孔+食

第5表 孔食試験結果

試料	1.0% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$			
	40℃		60℃	
本発明	孔食発生までの時間(時間)	腐食速度 (mg/d/年)	孔食発生までの時間(時間)	腐食速度 (mg/d/年)
	168時間の試験では孔食発生せず	0.00	168時間の試験では孔食発生せず	0.00
比較例	18	13.8	3	93.6
	316L鋼	-	8	21.4

第6表 孔食試験結果

試料	1N $NaOH$ 30℃	1M $H_2SO_4$ + 1N $NaOH$ 30℃
本発明	孔食電位あらわれず 完全に不働態化し 重量減少全くない	孔食電位あらわれず 完全に不働態化し 重量減少全くない
比較例	孔食電位約0mV(SCE) 以上で孔食発生	孔食電位約120mV(SCE) 以上で孔食発生



次に典型的な応力腐食割れ試験液である143で沸騰2%  $MgCl_2$  液中での結果を第7表に示す。一般に応力腐食割れ感受性は引張速度が小さいほど大きく、また自然電極電位よりアノードにするほど大きくなる。304鋼では明瞭に応力腐食割れが生じることを示すが、一方、本発明合金では全く起こさない。また、典型的な水素脆性試験液である  $H_2S$  を含む  $0.1N\ OH_3000Na + 0.1N\ OH_3000H$  ( $PH\ 4.67$ ) 液を用いて水素脆性試験を行なった結果、第8表に見るように、水素脆性を起こし難い軟鋼でもこの溶液中で定速引張試験を行なうと水素脆性を起こす。一般に水素脆性感受性は引張速度が小さいほど大きくなり、自然電極電位よりカソードにするほど大きくなる。しかし、これらの条件下でも本発明合金は全く変化がない。

第7表 応力腐食割れ試験結果

電位	引張速度 (mm/min)	本発明 (試料1~37)	比較例 (304鋼)
自然電極電位	$50 \times 10^{-3}$	0.000	0.786
	$40 \times 10^{-3}$	0.000	0.857
	$7.5 \times 10^{-3}$	0.000	0.954
	$4 \times 10^{-3}$	0.000	0.971
自然電極電位+100mV " ± 0mV " - 100mV	$5 \times 10^{-2}$	0.000	0.894
	$5 \times 10^{-2}$	0.000	0.786
	$5 \times 10^{-2}$	0.000	0.500

( 19 )

( 20 )

第8表 水素脆性感受性試験

電位	引張速度 (mm/min)	本発明 (試料1~37)	比較例 (軟鋼)
自然電極電位	$4 \times 10^{-1}$	0.000	0.227
	$2 \times 10^{-1}$	0.000	0.300
	$4 \times 10^{-2}$	0.000	0.546
	$4 \times 10^{-3}$	0.000	0.672
自然電極電位+100mV " + 60mV " ± 0mV " - 60mV " - 120mV	$4 \times 10^{-2}$	0.000	0.268
	$4 \times 10^{-2}$	0.000	0.872
	$4 \times 10^{-2}$	0.000	0.546
	$4 \times 10^{-2}$	0.000	0.556
	$4 \times 10^{-2}$	0.000	0.587

( 21 )

本発明の合金において、Crの添加により耐孔食、耐隙間腐食、耐応力腐食割れ、耐水素脆性が極端に改善され、現用ステンレス鋼と比較を絶する優れた性能を有する。この性能は本合金特有の原子構造に由来するものである。本合金において前記多種金属を添加することによりアモルファス基地自体の機械的特性を左右することができると共に、例えば前記製造方法において、アモルファス組織となすための急冷条件を変化させることができる。

本発明のアモルファス合金において、前記副成分たる合金元素の効果は次のようである。

- 1) これら副成分合金元素は、すべて合金組織のアモルファス化を害せず、かつ耐食性を向上させる。
- 2) (なかでも)アモルファス構造を安定する元素は、Ni, Co, Mo, Si, Al, Pt, Pd, Ge, Be, Au, Ag, Sb, Bi, Sであり、
- 3) 耐全面腐食、耐孔食、耐隙間腐食、耐応力腐食割れ、耐水素脆性を向上させる元素はNi、

( 22 )

Mo, Zr, Ti, Si, Al, Pt, ~~Ag, Au~~  
Pd, V, Nb, Ta, W, Au, Cu, Zn, Cd,  
As, Sb であり、

- 4) 高強度、耐疲労性を向上させる元素は Mo,  
Zr, Ti, Si, Al, Mn, V, Nb, Ta, W, Co,  
Be, Sn である。

次に本発明における構成成分の含有量を限定する理由を説明する。

Cr については、これを 1 原子%未満にすると、耐全面腐食、耐孔食、耐隙間腐食、耐応力腐食割れ、耐水素脆性が劣化し、また 4 原子%を超えるとアモルファス組織とすることが困難であるので、1~4 原子%の範囲内にすることが必要であり、5~35 原子%の範囲が好適である。

P, O 及び B はアモルファス組織とすることを助成する元素であるが、これらのうち少くとも 1 種の含有量が 7 原子%未満になると、アモルファス合金の製造が困難になり、35 原子%を超えると、同様にアモルファス合金の製造が困難になり、かつ合金を脆性するので 7~35 原子%の範囲とし、

( 23 )

本発明の合金を実施例について説明する。

#### 実施例 1

Cr 10 原子%, P 13 原子%, O 7 原子%, Ni 10 原子%, Mo 5 原子%, Nb 1 原子%, Cu 2 原子% 残部 Fe よりなる配合素材を図示の装置と前記方法によつて加熱、溶解後超高速冷却してアモルファス合金 (試料 31) を得た。このアモルファス合金は組成的に非常に製造し易く、かつ第 2~8 表に示す諸試験においても優れた特性のあることが判り、13% Cr 鋼、304 鋼、316L 鋼に比べ比較にならぬ程優れた耐孔食、耐隙間腐食、耐応力腐食割れを示すと共に軟鋼に比べても比較にならぬ程優れた耐水素脆性を有することが判つた。さらに機械的諸特性も前記諸鋼種に比べて著しく優秀である。

#### 実施例 2

Cr 20 原子%, P 10 原子%, O 7 原子%, Ni 10 原子%, Mo 5 原子%, As 2 原子% 残部 Fe よりなる配合素材を図示の装置と前記方法によつて加熱、溶解後超高速冷却してアモルファス合金 (試料 34) を得た。

約 20 原子%とすることがアモルファス合金を製造する上では最も良い。

Ni, O はそれぞれ 4 原子%以下とし、Ni, O を共に含有する場合その合計を 4 原子%以下とする理由は 4 原子%を超えても前記諸特性の向上が期待されないからである。

Mo, Zr, Ti, Si, Al, Pt, Mn, Pd それぞれを 20 原子%以下とし、これらの 2 種以上の合計を 20 原子%以下とする理由は、20 原子%を超えるとアモルファス合金の製造が困難になるからである。

V, Nb, Ta, W, Co, Be のそれぞれを、10 原子%以下とし、これらの 2 種以上の合計を 10 原子%以下とする理由は、10 原子%を超えるとアモルファス合金の製造が困難になるためである。

Au, Cu, Zn, Cd, Sn, As, Sb, Bi, S のそれぞれを 5 原子%以下とし、これらの 2 種以上の合計を 5 原子%以下とする理由は、5 原子%を超えるとアモルファス合金の製造が困難であるからである。

( 24 )

このアモルファス合金は組成的に非常に製造し易く、かつ実施例 1 の試料 31 と同様に耐食性、機械特性において極めて優秀であつた。

#### 実施例 3

Cr 8 原子%, P 10 原子%, B 7 原子%, Ni 20 原子%, Mo 5 原子%, W 8 原子%、残部 Fe よりなるアモルファス合金 (試料 35) を実施例 1 および 2 と同一方法により製造した。この合金は組成的に非常に製造し易く、かつ実施例 1 および 2 の合金 31、34 と同様に耐食性、機械特性において極めて優秀であつた。

#### 実施例 4

Fe-1Cr-xMo-15P-5C, Fe-8Cr-xMo-14P-5C, Fe-5Cr-xMo-12P-6B 合金および比較例として Fe-xCr-13P-7C 合金 (各元素の前の数字はそれぞれの元素含量を原子%であらわしたものであり x は変数、残部は鉄である) を図示の装置と前記の方法によつて加熱、溶解後超高速冷却してアモルファス合金を得た。これらの合金について 1N HCl 中で腐食試験を行った。結

( 25 )

( 26 )

果を第2図に示す。いずれの合金系もMo含量の増大と共に腐食速度は低下する。

またこれらの合金はアノード分極しても孔食溶解を全く受けず、更に、これらの合金を2枚のテフロン板にはさみ高電位にアノード分極しても隙間腐食によるアノード電流の上昇は認められない。

なお、例えば現用304ステンレス鋼は1

N HCl中に浸漬するだけで激しい孔食を受け、平均腐食速度は20年<sup>※</sup>に及ぶ。又一方、本発明の合金を種々の太さのガラス棒に巻きつけ、異なる一定応力(ひずみ)を負荷したまま、PH3の1N NaCl溶液に3ヶ月浸漬を行なつたが、応力腐食割れおよび水素脆性による破壊はおこらなかつた。

#### 実施例 5

V, Nb, W, Taの濃度xを10原子%以下の範囲で変えたFe-1Cr-xV-18P-7C, Fe-3Cr-xNb-18P-7C, Fe-5Cr-xW-18P-2C-3B-2Si, Fe-5Cr-xTa-18P-3C-5B合金(各元素の前の数字は原子%であらわしたそれぞれの元素の濃度)を明示の装置で加熱、溶解後超高速冷却してアモルファス合金を得た。これらの合金について1N HCl中で行つた腐食試験結果を第3図に示す。V, Nb, W, Taいずれの添加も腐食速度を低下させる。

また、これらの合金はアノード分極しても

( 27 )

孔食溶解を全く受けず、更に、これらの合金を2枚のテフロン板にはさみ高電位にアノード分極しても隙間腐食によるアノード電流の上昇は認められない。なお、例えば現用304ステンレス鋼は1N HCl中に浸漬するだけで激しい孔食を受け、平均腐食速度は20年<sup>※</sup>に及ぶ。

一方、本発明の合金を種々の太さのガラス棒に巻きつけ、異なる一定応力(ひずみ)を負荷したまま、PH3の1N NaCl溶液に3ヶ月浸漬を行なつたが応力腐食割れおよび水素脆性による破壊はおこらなかつた。

#### 実施例 6

CoおよびNiの濃度xを40原子%以下の範囲で変えたFe-1Cr-xCo-14P-8B, Fe-3Cr-xCo-15P-7B, Fe-1Cr-xNi-14P-8B, Fe-3Cr-xNi-15P-5B合金(各元素の前の数字は原子%であらわしたそれぞれの元素の濃度であり基部はFe)を明示の装置と前記の方法で加熱、溶解後超高速

冷却してアモルファス合金を得た。これらの合金について1N HCl中で行つた腐食試験結果を第4図に示す。FeをCoあるいはNiで置換すると耐食性が向上している。

また、これらの合金はアノード分極しても孔食溶解を全く受けず、更に、これらの合金を2枚のテフロン板にはさみ高電位にアノード分極しても隙間腐食によるアノード電流の上昇は認められない。なお、例えば現用304ステンレス鋼は1N HCl中に浸漬するだけで激しい孔食を受け、平均腐食速度は20年<sup>※</sup>に及ぶ。

一方、本発明の合金を種々の太さのガラス棒に巻きつけ、異なる一定応力(ひずみ)を負荷したままPH3の1N HCl溶液に3ヶ月浸漬を行なつたが、応力腐食割れおよび水素脆性による破壊はおこらなかつた。

#### 実施例 7

20原子%以下のPd, Pt, ZrあるいはTiを含むFe-1Cr-40Ni-xPd-15P-5C;

( 28 )

( 29 )

( 30 )

Fe-1Cr-40Ni-xPt-14P-2B, Fe-1Cr-40Ni-xZr-16P-3C, Fe-1Cr-40Ni-xTi-12P-2B-1Si 合金および5原子%以下のCuあるいはAuを含むFe-1Cr-20Ni-xCu-16P, Fe-1Cr-20Ni-xAu-13P 合金(各元素の前の数字は原子%であらわしたそれぞれの元素の濃度であり、残部はFe)を図示の装置と前記の方法で加熱、溶解後超高速冷却してアモルファス合金を得た。これらの合金について1N HCl中で行った腐食試験結果を第5図に示す。Ti, Zr, Pt, Pd, Cu, Auの添加は耐食性の向上に有効であることを示している。

またこれらの合金はアノード分極しても孔食溶解を全く受けず、更に、これらの合金を8枚のテフロン板にはさみ高電位にアノード分極しても隙間腐食によるアノード電流の上昇は認められない。なお、例えば現用304ステンレス鋼は1N HCl中に浸漬するだけで激しい孔食を受け、平均腐食速度は20年

( 31 )

リーン、繊維との混紡用フィラメントなどの複合材料としての用途に適するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のアモルファス合金を製造する装置の一例を示す概略図、第2図乃至第5図は本発明の合金及びこれに各種副成分元素を添加した場合の添加合金元素量と腐食速度との関係を示す特性曲線図である。

1…石英管、2…ノズル、3…原料金属、4…加熱炉、5…回転ドラム、6…モーター、7…銅板、8…エキシストン、9…アルゴンガス。

特許出願人 東北大学金属材料研究所長

代理人弁理士 杉 村 暁 秀

同 弁理士 杉 村 興 作

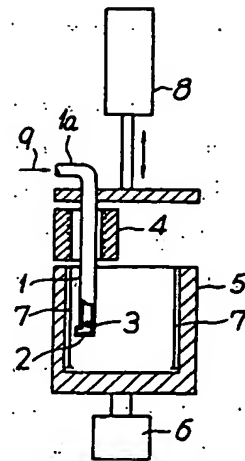
及ぶ。

一方、本発明の合金を種々の太さのガラス棒に巻きつけ、異なる一定応力(ひずみ)を負荷したままPH 3の1N NaCl溶液に3ヶ月浸漬を行なったが、反力腐食割れおよび水素脆性による破壊は起こらなかった。

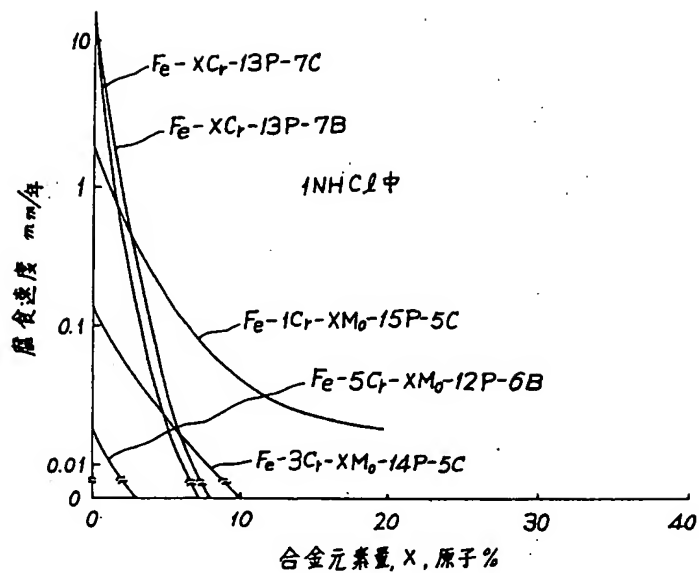
本発明のアモルファス合金は、細い糸、薄板として製造可能であり、従来の実用金属材料では得られない高い強度と耐食性を有する。従つて本発明のアモルファス合金は、耐海水、原子炉、化学プラントなどあるいは複合材料や部品材料として利用できる。例えば、大気、海水あるいは淡水中で使用される装置、水力、火力、原子力その他各種エネルギープラント、化学工業用プラントなどの特に耐全面腐食、耐孔食、耐隙間腐食、耐応力腐食割れ、耐水素脆性の要求される部分あるいは車輛用タイヤ、ベルトなどのゴム、プラスチック製品に埋込まれる補強用コード、コンクリート埋込み用コードなどに通し、またフィルタースク

( 32 )

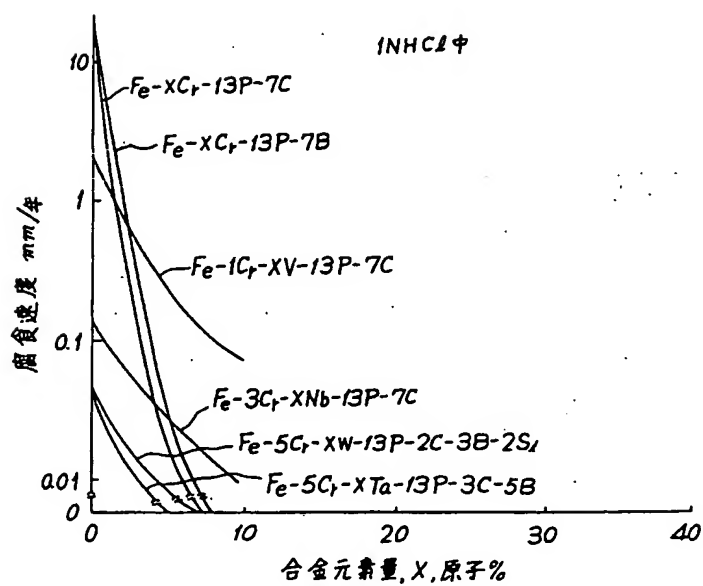
第 1 図



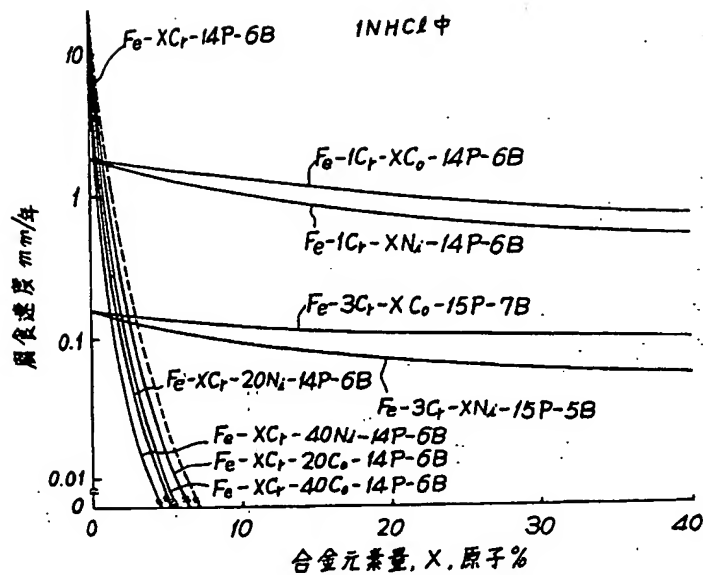
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

